

AGRICULTURAL FILM

Patent number: JP2002179812
Publication date: 2002-06-26
Inventor: KIMURA TADASHI; MAEDA TOSHIYUKI
Applicant: MITSUI DU PONT POLYCHEMICAL
Classification:
- **International:** C08J5/18; A01G9/14; A01G13/02; B32B27/18;
C08K5/00; C08K5/17; C08L23/00
- **european:**
Application number: JP20000379586 20001214
Priority number(s): JP20000379586 20001214

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002179812

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an agricultural film having excellent low-temperature antifoggingness and antifogging sustainability, free from dew-condensed water droplets' falling in drops and getting neither whitish nor sticky due to bleeding of the antifogging agent incorporated therein.

SOLUTION: This agricultural film is a monolayer one made from a thermoplastic resin incorporated with an antifogging agent, or a multilayer one bearing a thermoplastic resin layer incorporated with the antifogging agent as the surface layer; wherein it is characteristic that the antifogging agent forms a smooth layer on the film surface.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-179712

(P2002-179712A)

(43)公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコト(参考)

C 08 F 2/24

C 08 F 2/24

Z 4 D 0 7 7

B 01 F 17/42

B 01 F 17/42

4 J 0 1 1

C 08 F 2/32

C 08 F 2/32

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全7頁)

(21)出願番号

特願2000-382124(P2000-382124)

(71)出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(22)出願日

平成12年12月15日 (2000.12.15)

(72)発明者 郷田 哲也

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

(72)発明者 別府 耕次

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

(74)代理人 100057874

弁理士 曽我 道照 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤および懸濁重合用分散剤

(57)【要約】

【課題】 乳化安定性の良好な油中水型(W/O型)乳化物が得られる油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤および懸濁重合用分散剤、乳化安定性の良好な油中水型(W/O型)樹脂エマルション、乳化安定性の良好な油中水型(W/O型)乳化重合による吸水性樹脂の重合法を提供すること。

【解決手段】 一般式R¹-O-(AO)_nX(1)で表される化合物である油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤または懸濁重合用分散剤。(R¹は炭素数1~36の直鎖、2級または分岐のアルキル基、アルケニル基、フェニル基、アルキルフェニル基を示し、Aはエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、スチレン基から選ばれる2種以上を示す(ただし、エチレン基とブチレン基の2種類のみである場合を除く)。Xはアニオン性親水基を示し、nは2~20.0の数を示す。)

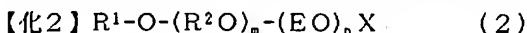
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤。



(R¹は炭素数1～36の直鎖、2級または分岐のアルキル基、アルケニル基、フェニル基、アルキルフェニル基を示し、Aはエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、スチレン基から選ばれる2種以上を示す(ただし、エチレン基とブチレン基の2種類のみである場合を除く)。Xはアニオン性親水基を示し、nは2～200の数を示す。)

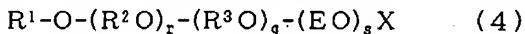
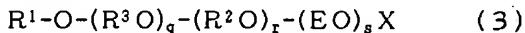
【請求項2】 一般式(1)の化合物が、下記一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする請求項1記載の油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤。



(R¹は炭素数1～36の直鎖、2級または分岐のアルキル基、アルケニル基、フェニル基、アルキルフェニル基を示し、R²はプロピレン基またはスチレン基を示し、Eはエチレン基を示し、Xはアニオン性親水基を示し、mおよびpは1以上の数を示し、m+p=2～200である。)

【請求項3】 一般式(1)の化合物が、下記一般式(3)または(4)で表される化合物であることを特徴とする請求項1記載の油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤。

【化3】



(R¹は炭素数1～36の直鎖、2級または分岐のアルキル基、アルケニル基、フェニル基、アルキルフェニル基を示し、R²はプロピレン基またはスチレン基を示し、R³はブチレン基またはスチレン基を示し、Eはエチレン基を示し、Xはアニオン性親水基を示し、q、rは1以上の数を示し、sは0以上の数を示し、q+r+s=2～200である。)

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれか1項記載の油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤からなる懸濁重合用分散剤。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれか1項記載の油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤または懸濁重合用分散剤で乳化重合した油中水型(W/O型)樹脂エマルション。

【請求項6】 請求項1ないし4のいずれか1項記載の油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤または懸濁重合用分散剤を使用した油中水型(W/O型)乳化重合による吸水性樹脂の重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、油中水型(W/O

型)乳化重合用乳化剤および懸濁重合用分散剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤または懸濁重合用分散剤としては、ソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のノニオン系のポリオキシエチレン型、エタノールアミン型、ポリエチレングリコール型等の界面活性剤や、油溶性セルロースエステル、セルロースエーテル等が使用されている。乳化重合用乳化剤または懸濁重合用分散剤は、重合の開始反応や生成反応に関与し、さらに生成したエマルジョンの機械的安定性、化学的安定性、凍結安定性、貯蔵安定性等に関与し、さらに得られる重合物の物性に大きな影響を及ぼすことが知られている。特に、油中水型(W/O型)乳化重合を行なう場合に使用される油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤または懸濁重合用分散剤には、従来優れたもののがなく、特にその乳化安定性が問題となっていた。

【0003】一方、近年、吸水性樹脂は、紙おむつや生理用品等の衛生材料のみならず、止水剤、結露防止剤、鮮度保持剤、溶剤脱水剤等の産業用途、緑化、農園芸用途等に広く用いられており、種々の吸水性樹脂が提案されている。例えばカルボキシメチルセルロース(CMC)架橋体、架橋ポリアクリル酸(塩)、アクリル酸(塩)-ビニルアルコール共重合体、架橋ポリエチレンオキサイド等の各種のものが知られている。これらの吸水性樹脂を得る場合、油中水型(W/O型)乳化重合法が行なわれている。例えば、特公昭54-30710号公報には乳化剤としてソルビタン脂肪酸エステルを、特開昭57-167302号公報にはHLB6～9のノニオン界面活性剤を、特公昭60-25045号公報にはHLB8～12の界面活性剤を使用した例が報告されている。しかしこれら従来の乳化剤または分散剤を用いて油中水型(W/O型)乳化重合を行なった場合、乳化安定性が悪く、満足のできる乳化状態を得られるものではなく、当然得られる吸水性樹脂も満足いくものではなく、優れた油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤または懸濁重合用分散剤が望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明の目的は、乳化安定性の良好な油中水型(W/O型)乳化物が得られる油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤および懸濁重合用分散剤を提供することである。また、本発明の目的は、乳化安定性の良好な油中水型(W/O型)樹脂エマルションを提供することにある。さらに、本発明の目的は、乳化安定性の良好な油中水型(W/O型)乳化重合による吸水性樹脂の重合方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、銳意研究

を重ねた結果、下記一般式(1)の化合物が油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤または懸濁重合用分散剤として優れていることを見出した。

【0006】すなわち本発明は、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤を提供するものである。

【0007】

【化4】 $R^1-O-(AO)_nX$ (1)

【0008】(R^1 は炭素数1~36の直鎖、2級または分岐のアルキル基、アルケニル基、フェニル基、アルキルフェニル基を示し、Aはエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、スチレン基から選ばれる2種以上を示す(ただし、エチレン基とブチレン基の2種類のみである場合を除く)。Xはアニオン性親水基を示し、nは2~200の数を示す。)

【0009】また本発明は、一般式(1)の化合物が、下記一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする前記油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤を提供するものである。

【0010】

【化5】 $R^1-O-(R^2O)_m-(EO)_pX$ (2)

【0011】(R^1 は炭素数1~36の直鎖、2級または分岐のアルキル基、アルケニル基、フェニル基、アルキルフェニル基を示し、 R^2 はプロピレン基またはスチレン基を示し、Eはエチレン基を示し、Xはアニオン性親水基を示し、mおよびpは1以上の数を示し、 $m+p=2~200$ である。)

【0012】また本発明は、一般式(1)の化合物が、下記一般式(3)または(4)で表される化合物であることを特徴とする前記油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤を提供するものである。

【0013】

【化6】

【化6】 $R^1-O-(R^3O)_q-(R^2O)_r-(EO)_sX$ (3)

$R^1-O-(R^2O)_r-(R^3O)_q-(EO)_sX$ (4)

【0014】(R^1 は炭素数1~36の直鎖、2級または分岐のアルキル基、アルケニル基、フェニル基、アルキルフェニル基を示し、 R^2 はプロピレン基またはスチレン基を示し、 R^3 はブチレン基またはスチレン基を示し、Eはエチレン基を示し、Xはアニオン性親水基を示し、q、rは1以上の数を示し、sは0以上の数を示し、 $q+r+s=2~200$ である。)

【0015】また本発明は、前記の油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤からなる懸濁重合用分散剤を提供するものである。

【0016】また本発明は、前記油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤または懸濁重合用分散剤で乳化重合した油中水型(W/O型)樹脂エマルションを提供するものである。

【0017】また本発明は、前記油中水型(W/O型)

乳化重合用乳化剤または懸濁重合用分散剤を使用した油中水型(W/O型)乳化重合による吸水性樹脂の重合法を提供するものである。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤または懸濁重合用分散剤は、下記の一般式(1)で表される化合物である。

【0019】

【化7】 $R^1-O-(AO)_nX$ (1)

【0020】(R^1 は炭素数1~36の直鎖、2級または分岐のアルキル基、アルケニル基、フェニル基、アルキルフェニル基を示し、Aはエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、スチレン基から選ばれる2種以上を示す(ただし、エチレン基とブチレン基の2種類のみである場合を除く)。Xはアニオン性水酸基を示し、nは2~200の数を示す。)

【0021】式(1)中、 R^1 は、炭素数1~36の一価のヒドロキシ化合物の残基であり、直鎖、2級または分岐のアルキル基、アルケニル基、フェニル基、アルキルフェニル基である。その一価のヒドロキシ化合物の例としては、一価のアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、ペントノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、ノナノール、デカノール、ラウリルアルコール、トリデカノール、イソトリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、エイコサノール、ドコサノール、テトラコサノール、ヘキサコサノール、オクタコサノール、ミリシルアルコール、ラッセロール、テトラトリアコントノール、ベヘニルアルコール、アリルアルコール、オレイルアルコール、イソステアリルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、2-ブチルオクタノール、2-ブチルデカノール、2-ヘキシルドデカノール、2-ヘキシルドデカノール、2-オクチルドデカノール、2-デシルテトラデカノール等が挙げられる。さらに一価のフェノールとして、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ターシャリーブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、スチレン化フェノール、パラクミルフェノール等が挙げられる。これら、一価のヒドロキシ化合物の中では、炭素数1~24の直鎖または、2級または分岐の一価アルコールが好ましい。すなわち R^1 は炭素数1~24が好ましい。

【0022】一般式(1)中、Aはエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、スチレン基からなる2種以上を示すが、エチレン基とブチレン基の2種類のみである場合を除き、一般式(1)中のAOは、エチレンオキサイド(EO)、プロピレンオキサイド(PO)、ブチレンオキサイド(1,2-ブチレンオキサイド)(BO)、ス

チレンオキサイド (StO) から選ばれる 2 種以上を付加重合したもので、ランダム重合、ブロック重合またはランダム／ブロック共重合であってよく、なかでもブロック重合が好ましい。n はその付加モル数であり、2～200 であり、15～80 が好ましい。

【0023】また一般式 (1) 中、X はアニオン性親水基を示し、その例としては、下記一般式 (5)～(8) で表される基が挙げられる。

【0024】

【化8】-SO₃M (5)

【0025】(M は水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム、ピリジニウム、アルカノールアミン、またはアルキルアミンを示す。)

【0026】

【化9】-PO₃M (6)

【0027】(M は水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム、ピリジニウム、アルカノールアミン、またはアルキルアミンを示す。)

【0028】

【化10】-CH₂COOM (7)

【0029】(M は水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム、ピリジニウム、アルカノールアミン、またはアルキルアミンを示す。)

【0030】

【化11】-CO-R⁴-COOM (8)

【0031】(R⁴ は二塩基酸からカルボキシル基を除いた残基を示し、M は水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム、ピリジニウム、アルカノールアミン、またはアルキルアミンを示す。) このうち、一般式 (5)、(6)、(7) の基が好ましく、一般式 (5) の基が特に好ましい。M はナトリウム、アンモニウム、ジエタノールアミンが好ましく、特にナトリウムとアンモニウムが好ましい。

【0032】本発明の一般式 (1) で表される化合物で、好ましい化合物は、一般式 (2) で表される化合物である。

【0033】

【化12】R¹-O-(R²O)_n-(EO)_pX (2)

【0034】(R¹ は炭素数 1～36 の直鎖、2 級または分岐のアルキル基、アルケニル基、フェニル基、アルキルフェニル基を示し、R² はプロピレン基またはスチレン基を示し、E はエチレン基を示し、X はアニオン性親水基を示し、m および p は 1 以上の数を示し、m+p = 2～200 である。)

【0035】式 (2) 中、R¹ は上記一般式 (1) と同様であり、X も上記一般式 (1) と同様である。式 (2) 中、R² はプロピレン基またはスチレン基であり、E はエチレン基である。一般式 (2) 中の R²O はプロピレンオキサイド (PO) またはスチレンオキサイド (StO) を、R²O はプロピレンオキサイド (PO) またはスチレンオキサイド (StO) を、EO はエチレンオキサイド (EO) を付加重合したものと示し、重合は、ランダム重合、ブロック重合またはランダム／ブロック共重合であってよく、なかでもブロック重合が好ましい。q、r、s はそれぞれの付加モル数であり、q、r は 1 以上の数を示し、s は 0 以上の数を示し、q+r+s の合計は 2～200 である。

q は 15～40 が好ましく、r は 1～25 が好ましく、5～25 がより好ましい、s は 0～15 が好ましい。

【0036】また、本発明の一般式 (1) で表される化合物で、好ましい化合物は、一般式 (3) または (4) で表される化合物である。

【0037】

【化13】

R¹-O-(R³O)_q-(R²O)_r-(EO)_sX (3)

R¹-O-(R²O)_r-(R³O)_q-(EO)_sX (4)

【0038】(R¹ は炭素数 1～36 の直鎖、2 級または分岐のアルキル基、アルケニル基、フェニル基、アルキルフェニル基を示し、R² はプロピレン基またはスチレン基を示し、R³ はブチレン基またはスチレン基を示し、E はエチレン基を示し、X はアニオン性親水基を示し、q、r は 1 以上の数を示し、s は 0 以上の数を示し、q+r+s = 2～200 である。)

【0039】式 (3) または (4) 中、R¹ は上記一般式 (1) と同様であり、X も上記一般式 (1) と同様である。式 (3) または (4) 中、R³ はブチレン基またはスチレン基であり、R² はプロピレン基またはスチレン基であり、E はエチレン基である。一般式 (3) または (4) 中の R³O はブチレンオキサイド (BO) またはスチレンオキサイド (StO) を、R²O はプロピレンオキサイド (PO) またはスチレンオキサイド (StO) を、EO はエチレンオキサイド (EO) を付加重合したものと示し、重合は、ランダム重合、ブロック重合またはランダム／ブロック共重合であってよく、なかでもブロック重合が好ましい。q、r、s はそれぞれの付加モル数であり、q、r は 1 以上の数を示し、s は 0 以上の数を示し、q+r+s の合計は 2～200 である。

q は 15～40 が好ましく、r は 1～25 が好ましく、5～25 がより好ましい、s は 0～15 が好ましい。

【0040】一般式 (1) で表される化合物の製造方法は、前記、一価のヒドロキシ化合物に、エチレンオキサイド (EO)、プロピレンオキサイド (PO)、ブチレンオキサイド (1, 2-ブチレンオキサイド) (BO)、スチレンオキサイド (StO) のうち 2 種以上 (ただし BO と EO の 2 種類である場合を除く) を付加重合反応させ、得られたポリエーテルモノオール化合物のヒドロキシル基を常法により、アニオン性親水基にし、目的化合物に応じ中和すればよい。

【0041】例えば、前記一般式 (5) の -SO₃M 基にする場合、得られたポリエーテルモノオール化合物に硫酸化剤を反応させ、必要に応じ中和することにより得ることができる。硫酸化剤の例としては、クロルスルホン酸、無水硫酸、スルファミン酸等の公知の硫酸化剤が

挙げられ、中和する場合は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、アンモニア、ビリジン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルアミン等を用いればよい。

【0042】同様に、前記一般式(6)の $-PO_3M$ 基にする場合は、得られたポリエーテルモノオール化合物に五酸化リン、ポリリン酸などを用いて常法によりリン酸エステル化し、必要に応じ中和することにより得ることができる。中和する場合は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、アンモニア、ビリジン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルアミン等を用いればよい。

【0043】同様に、前記一般式(7)の $-CH_2COOM$ 基にする場合は、得られたポリエーテルモノオール化合物にクロロ酢酸等を用いて常法により反応させ、必要に応じ中和することにより得ることができる。中和する場合は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、アンモニア、ビリジン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルアミン等を用いればよい。

【0044】同様に、前記一般式(8)の $-CO-R^4-COOM$ 基にする場合は、得られたポリエーテルモノオール化合物に二塩基酸あるいはその無水物を常法により反応させ、必要に応じ中和することにより得ができる。二塩基酸の例としては、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸、シクロヘンタンジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸等の飽和脂環族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリレンジカルボン酸、キシリレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和脂肪族ジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ナジック酸(エンドメチレンテトラヒドロフタル酸)、メチルナジック酸、メチルブテニルテトラヒドロフタル酸、メチルベンゼニルテトラヒドロフタル酸等の不飽和脂環族ジカルボン酸等が挙げられ、無水物の例としては、これらの無水物が挙げられ、中和する場合は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、アンモニア、ビリジン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、モノエチルアミ

ン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルアミン等を用いればよい。上記の方法により得られた生成物が、未反応物、副生成物等を含む場合、そのまで用いることもできるし、当然、公知の精製手段により精製して用いることもできる。

【0045】本発明の油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤または懸濁重合用分散剤は、乳化安定性の良好な油中水型(W/O型)乳化物を得ることができる。特に、油中水型(W/O型)乳化重合への使用に優れています、乳化安定性に優れた油中水型(W/O型)樹脂エマルジョンを得ることができます。さらに、吸水性樹脂の油中水型(W/O型)乳化重合への使用に優れている。

【0046】本発明の油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤または懸濁重合用分散剤を使用するのに適している重合系は、油中水型(W/O型)乳化重合または油中水型(W/O型)懸濁重合のラジカル重合系であり、本発明の油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤または懸濁重合用分散剤を使用して、油中水型(W/O型)の乳化状態を形成すればよく、好ましくは、以下に示すモノマーからなるホモポリマーあるいはコポリマーの製造に適している。

【0047】例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アルキルビニルエーテル、アルキルビニルケトン等のビニル化合物、アクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸グリシル、アクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル化合物、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン等の α -オレフィン化合物、ブタジエン、イソブレン、ペンタジエン等の共役ジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化オレフィン化合物、無水マレイン酸、マレイン酸エステル類、イタコン酸エステル類、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンラテックス(ABSラテックス)、スチレン-ブタジエンラテックス(SBRラテックス)、アクリル系エマルジョン、アクリル-スチレン系エマルジョン等が挙げられる。

【0048】さらに本発明の油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤または懸濁重合用分散剤は、特に吸水性樹脂の油中水型(W/O型)乳化重合または油中水型(W/O型)懸濁重合に適しており、吸水性樹脂であればいずれのものでもよく、以下に示すモノマーからなるホモポリマーあるいはコポリマーである吸水性樹脂の製造に適している。

【0049】例えば、(メタ)アクリル酸および/またはそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、2-(メタ)-アクリルアミド-2-メチルスルホン酸および/また

はそのアルカリ金属塩等のイオン性モノマー；アクリル酸2-エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル；スチレンモノマー；(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、Nメチロール(メタ)アクリルアミド等の非イオン性モノマー；ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有不飽和モノマーやそれらの4級化物等を挙げることができ、これらの群から選ばれる一種または二種以上を用いることができる。なお、ここで「(メタ)アクリル」という用語は、「アクリル」および「メタクリル」の何れをも意味するものとする。

【0050】前記吸水性樹脂を製造する場合は、本発明の油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤または懸濁重合用分散剤を用いて、前記モノマー等を常法により、油中水型(W/O型)乳化重合または懸濁重合を行なえばよい。例えば、モノマーを含む油中水型(W/O型)樹脂エマルションに重合開始剤を加え、加熱し重合反応を行なえばよい。

【0051】本発明で、油中水型(W/O型)樹脂エマルションまたは吸水性樹脂を得る場合、油中水型(W/O型)乳化重合系に、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて架橋剤が含まれていてもよく、架橋剤は共重合しうる多官能性単量体であって、例えば、ジビニルベンゼン、多価アルコールのジおよびトリ(メタ)アクリル酸エステル(エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート等)、アリル化合物(ジアリルフタレート、アリルアクリレート、トリアリルイソシアヌレート等)、メチレンビスマクリルアミドなどが挙げられる。

【0052】本発明の油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤または懸濁重合用分散剤の使用量は、従来公知の乳化重合用乳化剤または分散剤の通常の使用量の範囲で任意に使用することができるが、概ね、原料モノマーに対して、0.1～20重量%、好ましくは0.2～10重量%がよい。また、該化合物と他の乳化剤または分散剤との併用も本発明の効果が損なわれない範囲で可能である。

【0053】本発明の油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤または懸濁重合用分散剤を乳化重合および懸濁重合に使用するときの重合開始剤の例としては、通常使用

されるものであればよく、その例としては、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、2,2'-アゾビス-(2-アミジノプロパン)2塩酸塩、2,2'-アゾビス-(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)2塩酸塩、2,2'-アゾビス-[2メチル-N-(1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオニアミド)、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系開始剤である。これらは混合して使用してもよい。また、過酸化水素、過硫酸塩は、例えば亜硫酸塩、L-アスコルビン酸等の還元性物質やアミン類等を組合させてレドックス型の開始剤としても使用できる。

【0054】

【実施例】以下、本発明を実施例により、具体的に説明するが、本発明がこれら実施例により限定されるものではない。

【0055】実施例1

<W/O型乳化重合用乳化剤または懸濁重合用分散剤の製造>メタノールに、エチレンオキサイド(EO)、プロピレンオキサイド(PO)、ブチレンオキサイド(BO)を付加重合(ブロック重合)反応させ、得られたポリエーテルメタノール化合物に、硫酸化剤としてクロルスルホン酸を反応させ、そしてアンモニアで中和することにより本発明品1を得ることができた。実施例2～13は、表1に示された乳化剤の構造に基づいて適当な試薬を使用し、上記と同様な方法で各反応を行い、本発明品2～13を製造した。

【0056】<W/O型乳化安定性試験>下記表1の本発明品1～13および比較品1～2の乳化剤を、下記表2(I)の各配合量のモノマー(アクリル酸-2-エチルヘキシル、スチレン、アクリル酸)に溶解させ、攪拌しながら、それに下記表2(II)のCaCl₂を10g溶解させて、70℃に加熱し、下記表2(II)の水を200g添加した。水の滴下終了後30分攪拌を続け、油中水型(W/O型)樹脂エマルションを得、乳化安定性を目視にて下記の基準で評価した。結果を表3に示す。

【0057】(乳化安定性評価)

- ◎：W/O型乳化物(水層の分離なし)。
- ：やや水層の分離があるがW/O型乳化物である。
- ×：完全に分離(W/O型に乳化していない)。

【0058】

【表1】

乳化剤の構造 R-O-(AO) _n				
ヘーネスアルコール (R-O-)		(AO) _n	重合形態	X
本発明品	1	C1(メタノール) (BO) _n -(PO) ₄ -(EO) ₄	ブロック	SO ₃ NH ₄
	2	C2(エタノール) (BO) _n -(PO) ₁₀ -(EO) ₄	ブロック	SO ₃ Na
	3	C4(n-ブタノール) (BO) _n -(PO) ₄ -(EO) _n	ブロック	SO ₃ Na
	4	C4(n-ブタノール) (BO) _n -(PO) ₅	ブロック	SO ₃ NH ₄
	5	C8(直鎖) (PO) ₁₀ -(BO) _n	ブロック	SO ₃ NH ₄
	6	C10(分岐) (BO) _n -(PO) ₁₀ -(EO) ₄	ランダム	PO ₃ Na
	7	C12(2級) (BO) _n -(PO) ₁₀ -(EO) ₁₀	ブロック	CH ₃ COONa
	8	C12(2級) (BO) _n -(PO) ₁₀	ブロック	SO ₃ Na
	9	C16(分岐) (PO) _n -(EO) _n	ランダム	SO ₃ NH ₄ (CH ₂ OH) _n
	10	C18(分岐) (PO) _n -(EO) _n	ブロック	SO ₃ NH ₄
	11	C18(分岐) (PO) _n -(BO) _n	ブロック	SO ₃ NH ₄
	12	C20(直鎖) (PO) _n -(EO) _n	ブロック	SO ₃ Na
	13	C24(分岐) (PO) _n -(EO) _n	ブロック	SO ₃ NH ₄
比較品1		C ₁₂ H ₂₅ -(EO) ₄ -OH		
比較品2		C ₁₂ H ₂₅ -(EO) ₁₀ -OH		

*表中、Cに続く数字はアルコールの炭素数を示す。

*表中、直鎖は直鎖アルコールを、分岐は分岐アルコールを、

2級は2級アルコールを示す。

*表中、ブロックはブロック重合を、ランダムはランダム重合を示す。

*1 : スルホン酸基のジエタノールアミン塩を示す。

【0059】

【表2】

配合物	配合量(g)
本発明品及び比較品の各乳化剤	0.2
アクリル酸-2-エチルヘキシル	5
I スチレン	1
アクリル酸	0.1
II CaCl ₂	5
イオン交換水	150
合計	161.3

【0060】<乳化重合試験>上記で得られた油中水型(W/O型)樹脂エマルションに、重合開始剤として過硫酸カリウム0.09g、アゾビスイソブチロニトリル0.09gを加えて30分混合して乳鉢へ移した。それを70℃の恒温槽で20時間加熱し、さらに105℃で3時間乾燥して水分を除去し、乳化重合物を得た。乳化重合物の外観を目視にて下記の基準で評価した。結果を表3に示す。

【0061】(乳化重合評価)

○: 泡状の重合物が得られた。

×: 重合していない。

【0062】

フロントページの続き

(72)発明者 小宮 薫

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

F ターム(参考) 4D077 AB14 AB20 AC02 BA03 BA13

DC08Z DC12Z DC14Z DC15Z

DC26Z DC59Z DC67Z DC73Z

DD05X DD32X DD33X DE04X

DE10X DE29X DE32X

4J011 KA02 KA06 KA15 LA02

【表3】

	W/O型乳化安定性試験	乳化重合試験
本発明品	1 ○	○
	2 ○	○
	3 ○	○
	4 ○	○
	5 ○	○
	6 ○	○
	7 ○	○
	8 ○	○
	9 ○	○
	10 ○	○
	11 ○	○
	12 ○	○
	13 ○	○
比較品	1 ×	-
2 ×	×	-

【0063】

【発明の効果】本発明によれば、乳化安定性の良好な油中水型(W/O型)乳化物が得られる油中水型(W/O型)乳化重合用乳化剤および懸濁重合用分散剤、乳化安定性の良好な油中水型(W/O型)樹脂エマルション、および乳化安定性の良好な油中水型(W/O型)乳化重合による吸水性樹脂の重合方法が提供される。